Über die Elektrolyse der normalen Butyrate und über die Zersetzung von Di-butyryl-peroxyd und Butter-persäure

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Adolf Bürgin

von Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1931

Über die Elektrolyse der normalen Butyrate und über die Zersetzung von Di-butyryl-peroxyd und Butter-persäure

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der
philosophischen Fakultät der Universität Basel
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Adolf Bürgin

von Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1931

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *Fr. Fichter* und Dr. *H. Rupe*.

Basel, den 11. November 1930.

Prof. Dr. *H. Zörnig*,
Dekan.

Herrn *Adolf Bürgin* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 11. November 1930 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 11. November 1930 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der Chemischen Anstalt der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XIV, Fasciculus Primus.

MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544313_0103

Die Elektrolyse der Salze der normalen Buttersäure und damit zusammenhängende Fragen [1]).

1. Das Problem.

Während die Acetate bei der Elektrolyse mit guter Ausbeute Äthan liefern, neigen die nächsten Homologen der Essigsäure mehr zur Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe von gleicher Kohlenstoffatomzahl wie das der Säure zu Grunde liegende Kohlenwasserstoffradikal; Propionate liefern als Hauptprodukt [2]) Äthylen, n-Butyrate Propylen, und erst bei der n-Valeriansäure und noch mehr bei der n-Capronsäure bekommt die *Kolbe*'sche Elektrosynthese wieder die Oberhand. Verzweigung der Kohlenstoffkette begünstigt die Olefinbildung.

Die Entstehung der Olefine kann durch die sog. Entladungstheorie nur auf Umwegen erklärt werden; erst die Peroxyd-Hypothese [3]) hat eine brauchbare Deutung für das wechselnde Verhalten der homologen Fettsäuren geschaffen, indem sie als primäres Produkt stets Diacyl-peroxyde $R \cdot COO \cdot OOC \cdot R$ annimmt. Diese Peroxyde sind nun mehr oder weniger leicht hydrolysierbar; unterliegen sie schon unmittelbar nach ihrer Entstehung der Hydrolyse, so entstehen Persäuren $R \cdot COOOH$, die leicht durch Erwärmung in Alkohole und Kohlendioxyd bzw. bei etwas höherer Temperatur [4]) in Alkylene, Wasser und Kohlendioxyd zerfallen.

---

[1]) Auszug aus der Diss. *Adolf Bürgin*, Basel 1930. Kurze vorläuf. Mitteilungen über einzelne Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung siehe Tr. Am. El. chem. Soc. **56**, 475 (1929) und Helv. **13**, 94 (1930).

[2]) *L. Bermejo* und *L. Blas*, An. Soc. espan. fis. quim. **28**, 706 (1930) haben durch Elektrolyse des Zinkpropionats gute Ausbeuten an Butan erzielt.

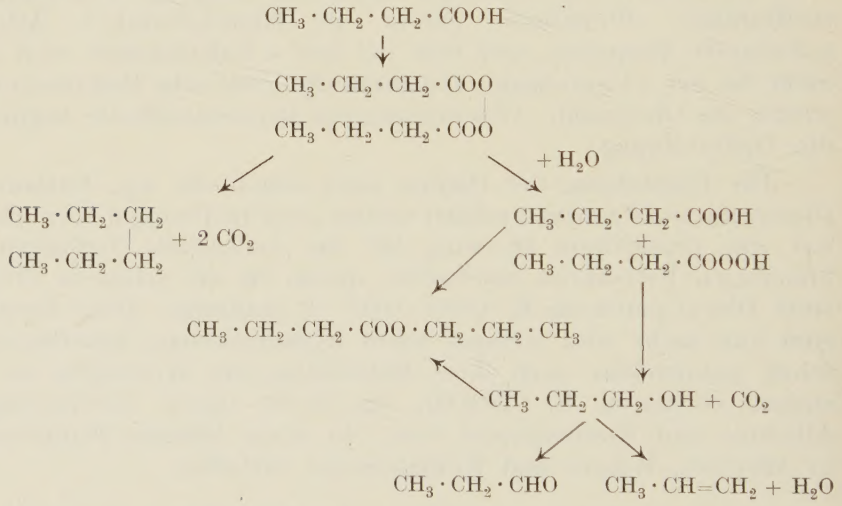
[3]) Zusammenfassung siehe J. Soc. chem. Ind. **48**, T. 347 (1929).

[4]) Über die Temperatur an arbeitenden Anoden siehe *Fr. Fichter*, Helv. **13**, 89 (1930).

Der Fall der n-Buttersäure ist nun deshalb besonders interessant, weil die Angaben der verschiedenen Forscher über die Natur der entstehenden Produkte sich widersprechen. *J. Hamonet*[1]) erhielt bei der Elektrolyse von Kaliumbutyrat mit Diaphragma, wobei also der Anolyt im Verlauf des Versuchs immer saurer wird, Propylen, Isopropylalkohol und Isopropyl-butyrat; *H. Hofer* und *M. Moest*[2]) dagegen erhielten bei Gegenwart von Natriumperchlorat und ohne Diaphragma, also in alkalisch werdender Lösung, ausser Hexan und Propionaldehyd n-Propylalkohol. Sie betonen diesen Gegensatz sehr stark und kommen zum Schluss „seine *(Hamonet's)* Reaktion ist demnach von der unsrigen völlig verschieden".

J. Petersen hat im Verlauf seiner klassischen Untersuchungen ebenfalls n-Butyrate elektrolysiert[3]); er fand, ausser Hexan, wie *Hamonet* Propylen, Isopropylalkohol, Isopropyl-butyrat, und ausserdem wahrscheinlich n-Propyl-butyrat. Der letztere Ester würde die Angaben von *Hofer* und *Moest* bezüglich der Bildung von n-Propylalkohol bekräftigen.

Versucht man, sich an Hand der Peroxyd-Persäurehypothese ein Bild vom Verlauf der Elektrolyse zu machen, so ist es leicht, die Entstehung von Hexan, von n-Propylalkohol, von Propionaldehyd, von Propylen und von n-Propyl-butyrat zu verstehen, aber der Isopropylalkohol ist im Schema zunächst nicht unterzubringen:



2. Nachprüfung älterer Angaben.

Durch allerhand Erfahrungen in der elektrochemisch-organischen Literatur misstrauisch geworden, prüften wir vor allem die Befunde von *J. Hamonet* und von *H. Hofer* und *M. Moest* nach.

[1]) C. r. **123**, 252 (1896).
[2]) A. **323**, 290 (1902). [3]) Z. physikal. Ch. **33**, 115 (1900).

a) Elektrolyse von Kaliumbutyrat nach *J. Hamonet.* Die als Ausgangsmaterial verwendete Buttersäure stammte von verschiedenen Lieferanten; sie wurde stets sorgfältig auf Iso-buttersäure geprüft, erwies sich aber als frei davon. Ein geringer Gehalt an Buttersäure-äthylester, der in einzelnen Proben vorkam, wurde durch Verseifen entfernt. Sdp.$_{742\,mm}$ = 161°.

Elektrolyt: Kaliumbutyratlösung vom spezifischen Gewicht 1,09 (15°), 25-proz., im Anoden- und im Kathodenraum; Anode zylindrisch gebogenes Platinblech von 35 cm² einseitiger Oberfläche, Stromstärke 1,6 Amp., anodische Stromdichte 0,0454 Amp./cm² (wie bei *Hamonet*); Tondiaphragma; Kathode Kupferzylinder; Elektrolysendauer 2 Stunden, um die Konzentration des Elektrolyten nicht wesentlich zu verringern.

Das Anodengas passiert durch starke Kalilauge und dann durch zwei Kaliapparate, die mit einer Lösung von Brom in Kaliumbromid beschickt sind. Dort sammelt sich das Propylen als Propylendibromid an; durch wiederholtes Fraktionieren wurden davon aus 6 Elektrolysen 7,9 g vom Sdp. 138—140° gewonnen, während im Coulombmeter 21,90 g Kupfer entsprechend 1108,3 Amp.-Min. abgeschieden wurden. Die Stromausbeute an Propylen betrug somit 11,4%.

Wir haben bei allen diesen Versuchen in erster Linie auf völlige Reinigung der isolierten Stoffe gesehen und darüber die Ausbeuten vernachlässigt; unsere Ausbeutezahlen sollen nicht als massgebend gelten.

In 12 weiteren Elektrolysen wurden die Ester und Alkohole gesammelt.

Die Esterschicht (7,95 g) wurde zuerst mit eiskalter Natriumcarbonatlösung entsäuert (4,5 g) und nach dem Auswaschen und Trocknen mit Calciumchlorid rektifiziert; so wurden 2,55 g reines Isopropyl-butyrat vom Sdp.$_{739\,mm}$ = 128—130° erhalten. Bei einem Stromaufwand von 2247 Amp.-Min. repräsentiert diese Estermenge eine Ausbeute von 2,8%.

Die Isolierung des Alkohols erfolgte durch Destillation der wässrigen Lösung und Trocknen der wasserhaltigen Destillate über Kaliumcarbonat. Aus den ersten noch wasserhaltigen Portionen (8 g), deren Siedepunkt bis 98° stieg, konnten durch wiederholtes Trocknen und Fraktionieren schliesslich 3,54 g Isopropylalkohol vom Sdp.$_{740\,mm}$ = 81,5—82,5° herausdestilliert werden, was (2247 Amp.-Min.) einer Ausbeute von 8,4% entspricht.

Dass der Alkohol Isopropylalkohol ist, erkennt man an der prompt eintretenden Jodoformreaktion.

b) Elektrolyse von Kaliumbutyrat nach *H. Hofer* und *M. Moest.*

Elektrolyt: 10 g Natriumbutyrat + 15 g Natriumperchlorat + 21,666 g Wasser, zusammen 33 cm³; Anode Platindraht von 0,79 mm Durchmesser, 34 mm tief eintauchend, Oberfläche 0,84 cm²; Stromstärke 2,52 Amp.; anodische Stromdichte 3 Amp./cm²; Kathode Platinblech 10 × 80 mm; kein Diaphragma; Elektrolysendauer 2 Stunden. Die Lösung reagiert am Schluss alkalisch.

Das Propylen wurde wie oben als Propylen-dibromid gefasst; 1 g vom Sdp.$_{742\ mm}$ = 140—141° nach 597,1 Amp.-Min., Ausbeute 2,7%.

Der Alkohol, durch Destillation isoliert, siedete wieder zunächst von 79—98° (19,9 g); erst durch wiederholtes Trocknen gelang es, das Wasser völlig zu entfernen, worauf schliesslich 2,05 g Isopropylalkohol vom Sdp.$_{739,5\ mm}$ = 80—82° gewonnen wurden, entsprechend (bei 3018 Amp.-Min.) einer Ausbeute von 3,64%.

Der von uns isolierte Alkohol ist ganz eindeutig Isopropylalkohol und nicht n-Propylalkohol, Sdp. 97,41° (*Linnemann*[1])) oder 97,19° (*Young, Fortey*[2])). Er lässt sich qualitativ genau charakterisieren durch die Jodoformreaktion und durch die Reaktion nach *J. Rae*[3]), beruhend auf der Oxydation zu Aceton und auf dessen purpurroter Farbreaktion mit Natrium-nitroprussiat bei Gegenwart von Ammoniak und Ammoniumchlorid. *Hofer* und *Moest*, die n-Propylalkohol zu erhalten haben glaubten, geben allerdings als Sdp. 96—98° an. Alle unsere Beobachtungen haben uns aber gezeigt, dass wasserhaltiger Isopropylalkohol leicht einen zu hohen Siedepunkt vortäuscht; das Trocknen muss besonders gründlich und wiederholt besorgt werden. *Hofer* und *Moest* geben an „der Alkohol wurde durch die Jodoformreaktion als Propylalkohol identifiziert". Dieser Satz liefert den einwandfreien Nachweis, dass auch bei ihren Versuchen Isopropylalkohol vorlag, denn n-Propylalkohol gibt die Jodoformreaktion nicht.

Bei diesen Elektrolysen entstand trotz der alkalischen Reaktion des Elektrolyten ein wenig Ester, der als Öl obenauf schwamm. Nach dem Entsäuern und Trocknen siedete der Ester (0,12 g) bei 135—145°; es handelt sich wahrscheinlich um n-Propyl-butyrat, Sdp. 143—145°. Ob auch Isopropyl-butyrat vorlag liess sich nicht entscheiden.

Vorübergehend tritt sicher n-Propylalkohol auf, denn der Äther, der zum Extrahieren des Esters gedient hatte, gab Aldehydreaktion mit fuchsinschwefliger Säure, und durch Natriumbisulfitlösung liess sich etwas Propionaldehyd isolieren, der mit Piperidin und Natrium-nitroprussiat die typische Blaufärbung[4]) hervorrief.

Es mag auffallen, dass der n-Propylalkohol nur in Form des Aldehyds auftrat, während der Isopropylalkohol als solcher gefasst wurde; *K. Elbs* und *O. Brunner*[5]) haben festgestellt, dass unter gleichen Umständen der Isopropylalkohol elektrolytisch leichter oxydierbar ist als der n-Propylalkohol. Aber erstens haben *Elbs* und *Brunner* in schwefelsaurer Lösung gearbeitet, und zweitens ist die Menge des Isopropylalkohols im Elektrolyten viel grösser als die des n-Propylalkohols, so dass zum mindesten ein Teil des Isopropylalkohols der Weiteroxydation entgehen kann.

[1]) A. **161**, 26 (1872).
[2]) Soc. **81**, 725 (1902).
[3]) Pharm. J. **116**, 630 (1926).
[4]) *Lewin*, B. **32**, 3389 (1899).
[5]) Z. El. Ch. **6**, 609 (1900).

c) Elektrolyse von Kaliumbutyrat in alkalischer Lösung, in Anlehnung an D. R. P. 138 442[1]).

144,5 g Kaliumbutyrat, 26 g Kaliumcarbonat und 27,5 g Kaliumbicarbonat, zu 500 cm³ gelöst, wurden portionenweise mit 2,5 Amp. cm² an Platinanoden im gleichen Apparat wie unter b) elektrolysiert und gaben (aus 13,24 g Rohprodukt) 2,43 g Isopropylalkohol, Sdp.$_{740\ mm}$ = 80—82° (in 3164 Amp.-Min., 4,1% Stromausbeute).

Auch bei diesen von Anfang an in alkalischer Lösung durchgeführten Versuchen wurden Ester gebildet, allerdings noch weniger als nach b). Die Esterportion enthielt deutlich zwei Fraktionen, 0,81 g vom Sdp. 120—135°, Hauptmenge 128°, Isopropyl-butyrat, und 0,32 g vom Sdp. 135-148°, Hauptmenge 145°, n-Propyl-butyrat. Der zur Extraktion verwendete Äther führte etwas Propionaldehyd mit sich; dagegen liess sich Aceton, das normale Oxydationsprodukt des Isopropylalkohols, nicht nachweisen. Im Anodengas steckt viel Propylen.

Das Ergebnis der Nachprüfung ist also eine Bestätigung der Angaben von *Hamonet* (und *Petersen*), während *Hofer* und *Moest* sich in Beziehung auf die Natur des entstandenen Alkohols getäuscht haben. Bei allen Versuchsanordnungen entsteht Isopropylalkohol, n-Propylalkohol wurde als solcher nie gefasst.

3. *Umwandlung von Propylen in Isopropylalkohol mit Hilfe von Buttersäure.*

Der Isopropylalkohol kann nicht ein primäres Produkt der Elektrolyse sein; schon *Hamonet* suchte deshalb seine Bildung durch eine sekundäre Reaktion, Anlagerung von Wasser an Propylen, zu erklären. Eine entsprechende Reaktion verläuft allerdings ganz glatt mit Hilfe von Schwefelsäure; Propylen löst sich reichlich in konz. Schwefelsäure unter Bildung des sauren Isopropyl-sulfats[2]), woraus durch Verseifung Isopropylalkohol entsteht. Wenn aber bei der Elektrolyse der Alkalibutyrate Isopropylalkohol auf analogem Weg sich bilden soll, so kann sich nur Buttersäure mit dem Propylen zu einem Ester vereinigt haben, und zwar muss man annehmen, dass an der Anode auch bei Anwendung alkalisch reagierender Elektrolyse freie Buttersäure auftritt, und dass der durch ihre Vereinigung mit Propylen nach

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH + CH\begin{matrix}\diagup CH_2 \\ \diagdown CH_3\end{matrix} = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COO \cdot CH\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3\end{matrix} \qquad (1)$$

entstehende Buttersäure-isopropylester nachträglich im wässrigen Elektrolyten grösstenteils verseift wird. Es ergab sich also die Notwendigkeit einer experimentellen Prüfung der Durchführbarkeit dieser Reaktion.

[1]) 12/5. 1901, Frdl. **7**, 15.
[2]) *Berthelot*, J. **1855**, 611.

a) Löslichkeit von Propylen in Buttersäure. Nachdem Vorversuche gezeigt hatten, dass die Löslichkeit des Propylens am grössten ist in wasserfreier Buttersäure, wurde Propylen (dargestellt durch Erhitzen von n-Propylalkohol mit konz. Schwefelsäure und wasserfreiem Aluminiumsulfat auf 100—110° und Kondensation des Gases (Sdp. −48,2°) mit Kohlendioxydschnee-Äther-Mischung) in einem *Ostwald*'schen Schüttelgefäss[1]), das in Eiswasser respektive in ein Wasserbad tauchte, mehrere Stunden lang mit reiner Buttersäure geschüttelt.

1 Vol. Buttersäure absorbiert bei 0° 4,197 Vol. Propylen und bei 20° 2,28 Vol. Propylen.

b) Isopropylalkohol aus Propylen durch Erhitzen mit Buttersäure. Die Sättigung der Buttersäure mit Propylen geschah in einer Glasfrittenwaschflasche *(Schott und Gen.)* unter Eiskühlung während 5½ Stunden. Die Lösung wurde hierauf in Glasröhren eingeschmolzen (während dieser Operation entweicht ein Teil des gelösten Gases unter Aufschäumen) und 50 Stunden lang auf 130—140° erhitzt. Höher zu gehen mit der Temperatur verbietet sich, weil sonst die Buttersäure leicht braun wird. Nachher wird mit Kaliumhydroxyd neutralisiert, wobei der Estergeruch stark hervortritt, und mit überschüssiger Kalilauge mehrere Stunden lang im Wasserbad verseift, hierauf 100 cm³ abdestilliert (wobei der gesamte Isopropylalkohol mit übergeht) und im Destillat nach den Angaben von *Ch. A. Adams* und *J. R. Nicholls*[2]) der Isopropylalkohol durch Überführung in Aceton und Kondensation des letzteren mit o-Nitrobenzaldehyd kolorimetrisch bestimmt, durch Vergleich mit den aus gleich behandelten Standardlösungen von Isopropylalkohol erhaltenen grüngelben Farbtönen.

50 cm³ Buttersäure absorbieren bei 0° 209,85 cm³ = 0,3941 g C_3H_6 und können somit im Maximum liefern 0,5629 g $C_3H_7 \cdot OH$.

Erhalten in vier Parallelversuchen.

0,2531 (44,9%), 0,2531 (44,9%), 0,3164 (56,2%), 0,2768 (49,2%).

Wenn es gelungen wäre, das gesamte gelöste Propylen während der Einschmelzoperation in der Buttersäure festzuhalten, so wäre vermutlich die Umwandlung zahlenmässig quantitativ erfolgt.

Auf alle Fälle beweisen vorstehende Versuche die Durchführbarkeit der Bildung von Isopropylalkohol aus Propylen durch Vermittlung von Buttersäure bei erhöhter Temperatur[3]). An der Anode sind alle Reagentien auf kleinstem Raum zusammengedrängt, und

[1]) *Ostwald-Luther*, Physikochem. Messungen, II. Aufl., S. 274; *Staehler*, Arbeitsmethoden d. anorg. Chemie III, I, 530 (1913).

[2]) Analyst **54**, 2—9 (1929).

[3]) Nach dem Engl. P. 334228 (30. IV. 1929) der *Imperial Chemical Industries Ltd.* London, wird Propylen durch Mischungen von Schwefelsäure und Eisessig unter Bildung von Mono- und Di-isopropylsulfat und Isopropylacetat absorbiert, C. **1931**, I. 151—152.

gleichzeitig sind mikrolokale Temperatursteigerungen bis auf etwa 300° anzunehmen, so dass dort Vorgänge sich mühelos und rasch abspielen, zu deren chemischer Durchführung in Einzelstufen viel Zeit erforderlich ist.

4. Darstellung, thermische und photochemische Zersetzung von Di-butyryl-peroxyd.

Um nun auch die *Kolbe*'sche Kohlenwasserstoffsynthese bei der Buttersäure auf chemischem Weg nachzuahmen, stellten wir Versuche mit Di-butyryl-peroxyd an.

a) Darstellung von Di-butyryl-peroxyd. Dieses Peroxyd wurde nach der klassischen Methode von *J. Brodie*[1]) durch Einwirkung von Buttersäureanhydrid auf Bariumperoxyd-oktahydrat dargestellt; das dazu nötige Buttersäure-anhydrid gewannen wir nach der Methode von *W. Autenrieth*[2]) durch Kochen von Buttersäure mit Essigsäure-anhydrid am Rückfluss, wobei Ausbeuten von 33—36% an symmetrischem Anhydrid vom Sdp. 190—192° (740 mm) erzielt wurden.

Die Darstellung nach *Fournier*[3]) aus Buttersäure und Acetylchlorid liefert wohl bessere Ausbeuten, aber das Produkt hält hartnäckig Chlorverbindungen zurück.

Das Bariumperoxyd-oktahydrat wurde aus Bariumhydroxydlösung und verdünntem Wasserstoffperoxyd jeweils frisch dargestellt und kam in fein gepulvertem Zustand zur Verwendung.

10,52 g Buttersäure-anhydrid wurden in 75 cm³ über Natrium destilliertem Äther gelöst, und mit 20,9 g (dem Doppelten der theoretischen Menge) Bariumperoxyd-oktahydrat 5 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Hierauf wurde vom überschüssigen Bariumperoxyd-hydrat und vom entstandenen Bariumbutyrat abfiltriert, und die ätherische Lösung samt dem Waschäther im Vakuum über Schwefelsäure verdunstet. Es hinterbleibt ein farbloses bis schwach gelbliches Öl von nicht unangenehmem Geruch, das im Kältegemisch nicht erstarrt.

Zur Analyse wurden 0,2—0,3 g Peroxyd in 100 cm³ Aceton gelöst, mit 40 cm³ essigsaurer, 10-proz. Kaliumjodidlösung versetzt, und dann mit Natriumthiosulfat titriert, so lange sich noch beim Erwärmen auf 40—50° Jod ausschied.

0,1980 g Subst. verbrauchten 21,0 cm³ $Na_2S_2O_3$ v. Titer 1,0076 entsprechend 21,19 cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$.

$C_8H_{14}O_4$ Ber. O 9,19 Gef. O 8,56%
Peroxydgehalt 93,1%

Das Di-butyryl-peroxyd lässt sich ohne wesentliche Gehaltsabnahme mehrere Tage aufbewahren; wir haben stets mit möglichst frischen Präparaten gearbeitet.

[1]) J. **1863**, 318.
[2]) B. **34**, 177 (1901).
[3]) Bl. [4] **5**, 920—926 (1909).

b) Thermische Zersetzung von Di-butyryl-peroxyd. Je 0,2—0,3 g Peroxyd kamen in die schon mehrfach beschriebene Bronzebombe[1]) und wurden in ein Ölbad von 250° eingetaucht; unter dumpfem Knall erfolgt die Explosion. Unmittelbar hernach wurde die Bombe in Eiswasser gekühlt und nun das Kohlendioxyd bestimmt.

Direkt an die Bombe anschliessend hielt ein in Eis-Kochsalz-Mischung tauchendes U-Rohr flüchtige Stoffe (Hexan) zurück; dann gelangten die Gase in zwei Waschflaschen mit gemessenen Mengen titrierter Bariumhydroxydlösung, und am Schluss wurde noch 2 Stunden lang ein kohlendioxydfreier Luftstrom durch die ganze Apparatur hindurch gesaugt. Die durch Bariumcarbonat getrübte Bariumhydroxydlösung wurde nach Zusatz von Bariumchlorid mit 0,1-n. Salzsäure zurücktitriert.

0,3430 g Peroxyd von 90,2% (0,3093 g reines Peroxyd) verbrauchten 70,50 cm³ 0,1-n. $Ba(OH)_2$ entsprechend 0,1551 g CO_2

$C_8H_{14}O_4$ Ber. CO_2 50,54 Gef. CO_2 50,12%
Kohlendioxydausbeute 99,18%

Nachdem mehrere Portionen mit ähnlichem Ergebnis bezüglich der Kohlendioxydausbeute explodiert waren, wurden vier etwas grössere Ansätze zu 1,2 g zur Untersuchung des Rückstandes zerknallt; das flüchtige Produkt wurde durch Einstellen der Bombe in heisses Wasser ausgetrieben und in zwei mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlten U-Röhren festgehalten. In der Bombe blieb nur etwas Kohle. Das Kondensat lieferte bei der Destillation eine Fraktion zwischen 68—72°, woraus 1,14 g n-Hexan Sdp.$_{743\ mm}$ = 69° isoliert wurden. Das verwendete Peroxyd, 4,78 g eines 77,36-proz. Präparats oder 3,69 g reines Peroxyd, hätte liefern können 1,82 g n-Hexan, die Ausbeute beträgt somit 62,6%. Natürlich kann das Hexan mangels einer guten quantitativen Methode niemals so genau bestimmt werden wie das Kohlendioxyd; wir dürfen also trotz der mangelhaften Ausbeute an Hexan den Schluss ziehen, dass die Reaktion

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COO \\ | \\ CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COO \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ \\ CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} + 2\ CO_2 \qquad (2)$$

sich durch thermische Zersetzung glatt abspielt. Bei der Elektrolyse tritt sie nur in beschränktem Masse ein, weil das Peroxyd zur Persäure verseift wird.

Zum Schluss dieses Abschnittes sei der eigentümliche Gegensatz hervorgehoben, dass Acetate bei der Elektrolyse glatt Äthan liefern, während Di-acetyl-peroxyd bei der Explosion im wesentlichen Methan statt Äthan gibt. Andrerseits bilden n-Butyrate bei der Elektrolyse als Hauptprodukt Propylen, während aus Di-butyryl-peroxyd durch thermische Zersetzung glatt Hexan entsteht. Wir glauben, dass alle diese wechselnden Reaktionen in ihrem Zusammenhang weder durch die Entladungstheorie noch durch die Annahme

[1]) *Fr. Fichter* und *H. Spiegelberg*, Helv. **12**, 873 (1929).

des Auftretens freier Radikale nach *H. Wieland*[1]) so bequem unter einen Gesichtspunkt gebracht werden können wie durch die Peroxyd-Persäure-Hypothese.

c) Zersetzung des Di-butyryl-peroxyds durch ultraviolettes Licht. Wir haben vor kurzem[2]) die Apparatur beschrieben, die uns zur Durchführung der photochemischen Zerlegung des Di-benzoyl-peroxyds in Anlehnung an *Oswald James Walker*[3]) gedient hat. Für das Di-butyryl-peroxyd verfuhren wir ganz analog. Zur Kohlendioxydbestimmung wurde die flache Quarzglasröhre, nach Beschickung mit ca. 0,2 g Di-butyryl-peroxyd, evakuiert und dann unter Wasserkühlung mit der Quecksilberdampflampe belichtet. Nach etwa 6 Stunden hatte sich Überdruck eingestellt, der nun durch Waschflaschen mit Barytwasser abgelassen wurde; am Schluss des Versuchs wurde durch längeres Luftdurchsaugen sämtliches Kohlendioxyd herausgeholt.

0,1910 g Di-butyryl-peroxyd von 93,1% Gehalt (0,1778 g reines Peroxyd) verbrauchten nach 22-stündiger Belichtung 38,25 cm³ 0,1-n. $Ba(OH)_2$ entsprechend 0,0841 g CO_2

$C_8H_{14}O_4$ Ber. CO_2 50,54 Gef. CO_2 47,3%
Kohlendioxydausbeute 93,6%

Die Ausbeute an Kohlendioxyd kommt der im Explosionsversuch erhaltenen nahe; weniger gut steht es um die Gewinnung des Hexans. Durch 22-stündige Belichtung von 4,8 g Di-butyryl-peroxyd in 4 Portionen und Kondensation des flüchtigen Produkts in mit Eis und Kochsalz gekühlten U-Röhren wurden einige Tropfen zwischen 69 und 72° siedendes n-Hexan gewonnen. Aber in der Quarzröhre blieb ein brauner Rückstand von höheren Kondensations- und Zersetzungsprodukten. Die Bildung dieser gefärbten Stoffe ist ein grosses Hindernis für das ultraviolette Licht, ähnlich wie beim Di-benzoyl-peroxyd. Die Natur des Stoffes ist noch nicht aufgeklärt, doch sei daran erinnert, dass *Wiktor Kemula*[4]) einen anderen Paraffinkohlenwasserstoff, das Äthan, durch ultraviolette Strahlen in eine Reihe höherer Kohlenwasserstoffen (neben CH_4, C_4H_{10}, C_6H_{14} usw.) und Wasserstoff spalten konnte.

5. *Hydrolyse von Di-butyryl-peroxyd.*

Das unvollkommene Eintreten der *Kolbe*'schen Elektrosynthese bei den n-Butyraten setzt voraus, dass die Hydrolyse des Di-butyryl-peroxyds schon in der sauren Zone um die Anode herum vor sich geht, nach

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COO \\ | \\ CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COO \end{array} + \begin{array}{l} H \\ | \\ OH \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \\ CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOOH \end{array} \qquad (3)$$

[1]) A. **480**, 157 (1930).

[2]) *Fr. Fichter* und *Albert Schnider*, Helv. **13**, 1428 (1930).

[3]) Soc. **1928**, 2040.

[4]) Roczniki Chemji **10**, 273 (1930); vgl. auch *Alfons Klemenc* und *Franz Patat*, Verh. des Pentans gegen ultraviolettes Licht, Z. physikal. Ch. [A] **149**, 449 (1930).

worauf dann der Zerfall der Persäure in Propylen und Kohlendioxyd, die Anlagerung von Propylen an Buttersäure zu Buttersäure-isopropylester und, nach Verteilung des Esters im Elektrolyten, die Verseifung zu Isopropylalkohol erfolgt.

Um uns durch direkte Versuche von der Verseifbarkeit des Di-butyryl-peroxyds zu überzeugen, wurden abgewogene Mengen von Peroxyd in 10 cm³ Aceton gelöst, mit 10 cm³ 100-proz. n-Buttersäure versetzt, mit Wasser auf 100 cm³ verdünnt und die Mischung bei konstanter Temperatur auf der Maschine geschüttelt. In geeigneten Zeiträumen wurden dann Proben von 20 cm³ entnommen, sofort auf 0° abgekühlt, mit Aceton verdünnt und mit Kaliumjodid + Essigsäure versetzt; dabei schied sich entsprechend dem Gehalt an Persäure ein gewisser Teil von Jod augenblicklich ab, ein anderer Teil, entsprechend dem Peroxyd, erst beim Erwärmen auf 30—40°. Die Gesamtmenge des abgeschiedenen Jods entspricht aber nicht mehr der ursprünglichen Peroxydmenge, weil stets ein Teil durch Sauerstoffabgabe verloren geht.

Tabelle I.

0,1575 g Di-butyryl-peroxyd von 88,02% Gehalt;
Temp. 17—18°; 20 cm³ verbrauchten ursprünglich 15,92 cm³ $Na_2S_2O_3$.

Schüttel-dauer: Min.	cm³ $Na_2S_2O_3$ sofort (0°)	cm³ $Na_2S_2O_3$ nachträglich (30—40°)	Summe	Sauerstoff-verlust	Verseifter Anteil
60	0,46	15,05	15,51	0,41	2,96%
120	0,81	14,61	15,42	0,50	5,25%
180	0,93	14,47	15,40	0,52	6,04%
300	1,13	14,26	15,39	0,53	7,34%

0,1804 g Di-butyryl-peroxyd von 84,34% Gehalt;
Temp. 31—32°; 20 cm³ verbrauchten ursprünglich 17,48 cm³ $Na_2S_2O_3$

Schüttel-dauer Min.	cm³ $Na_2S_2O_3$ sofort (0°)	cm³ $Na_2S_2O_3$ nachträglich (30—40°)	Summe	Sauerstoff-verlust	Verseifter Anteil
60	0,76	15,76	16,52	0,96	4,6 %
180	1,16	15,08	16,24	1,24	7,14%
300	1,35	14,65	16,00	1,48	8,44%
360	1,46	14,18	15,64	1,84	9,33%

Die Tabelle I belegt, namentlich im Vergleich mit den entsprechenden Zahlen, die *Fichter* und *Zumbrunn*[1]) am Di-capronyl-peroxyd fanden, die rasche Verseifung des Di-butyryl-peroxyds selbst in saurer Lösung. Man kann bei diesen Verseifungsversuchen leider mit der Temperatur nicht hoch gehen, weil sonst die Sauerstoffverluste zu gross werden; an der Anode aber vollzieht sich die

[1]) Helv. **10**, 874 (1927).

Hydrolyse sicher ausnehmend schnell, so dass die Elektrolyse im wesentlichen die Produkte der Zersetzung der Persäure liefert, von der im nächsten Kapitel die Rede sein soll.

6. Butter-persäure und ihre thermische und photochemische Zersetzung.

Fichter und *Reeb* haben sich schon einmal mit der Butter-persäure beschäftigt[1]), doch wurde damals die Zersetzung absichtlich unter möglichst milden Bedingungen, unter Zusatz von freier Buttersäure vorgenommen, und n-Propyl-butyrat isoliert. Wir haben bei den neuen Versuchen umgekehrt die Butter-persäure möglichst rein hergestellt und unverdünnt verwendet.

Die Darstellung von Butter-persäure geschah nach *J. d'Ans* und *W. Frey*[2]). Das Präparat siedete unter 13 mm Druck bei 41—42° und wies einen Gehalt von 85—90% auf.

0,1202 g Subst. verbrauchten 19,98 cm³ $Na_2S_2O_3$ vom Titer 0,10076, entsprechend 20,13 cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$

$C_4H_8O_3$ Ber. O 15,37 Gef. O 13,40%

Persäuregehalt 87,2%

a) Explosive Zersetzung der Butter-persäure. 0,5 bis 1 g Persäure wurden in der Bronzebombe bei 270° explodiert und nach dem Abkühlen in Eiswasser die Gase durch ein Calciumchloridrohr, durch zwei Natronkalkröhren und durch zwei mit Brom in Kaliumbromidlösung beschickte Kaliapparate geleitet, und zum Schluss kohlendioxydfreie Luft durchgesaugt.

0,5450 g Persäure von 87,2% Gehalt, entsprechend 0,4749 g reiner Persäure, gaben 0,1775 g CO_2 und 0,1768 C_3H_6

$C_4H_8O_3$ Ber. CO_2 42,28 C_3H_6 40,41%

Gef. „ 37,37 „ 37,23%

Ausbeute 88,4% Ausbeute 92,1%

Das Propylen-dibromid, von verschiedenen, mit gleichen Ausbeuten verlaufenen Versuchen gesammelt, ging unter 743 mm Druck bei 140° über.

0,1556 g Subst. gaben 0,2888 g AgBr

$C_3H_6Br_2$ Ber. Br 79,17 Gef. Br 78,97%

Die thermische Zersetzung der Butter-persäure verläuft demnach fast glatt im Sinne der Gleichung:

$$C_4H_8O_3 = C_3H_6 + CO_2 + H_2O \qquad (4)$$

In der Bombe blieb nur etwas verkohlter Rückstand, aus dem keine charakteristischen Produkte zu isolieren waren.

b) Die Zersetzung der Butter-persäure durch ultraviolettes Licht verlief viel weniger glatt und eindeutig. Qualitativ liess sich Kohlendioxyd leicht nachweisen, und ebenso Propylen; aus 4 g Persäure wurden durch 15-stündige Belichtung (in zwei Portionen) 0,150 g Propylen-dibromid vom Sdp. 140° isoliert.

0,1454 g Subst. gaben 0,2700 g AgBr

$C_3H_6Br_2$ Ber. Br 79,17 Gef. Br 79,01%

[1]) Helv. **6**, 455 (1923). [2]) B. **45**, 1850 (1912).

Doch zeigten quantitative Bestimmungen, dass ein Teil der Persäure durch Sauerstoffabspaltung zerfiel, und dass ausser Propylen auch gesättigte Kohlenwasserstoffe (Methan) sowie Kohlenoxyd entstanden waren, während in der Quarzröhre harzartige Zersetzungs- und Kondensationsprodukte zurückblieben. Wir haben diese Versuche darum einstweilen nicht weiter verfolgt, da der Parallelismus zur elektrochemischen und thermischen Zersetzung fehlt.

7. Zusammenfassung.

Durch genaue Untersuchung des Verhaltens von Di-butyryl-peroxyd und von Butter-persäure bei der thermischen und photochemischen Zersetzung liess sich das am Schluss des ersten Abschnitts aufgestellte Schema der Elektrolyse der n-Butyrate bestätigen. Die Verseifbarkeit des Di-butyryl-peroxyds in buttersaurer Lösung wurde messend verfolgt. Die Prüfung des Verhaltens von Propylen gegen Buttersäure bei höherer Temperatur erlaubte, das obige Schema zu vervollständigen durch die bisher noch nicht durchgeführte Reaktion, Gleichung (1), durch welche die Entstehung von Isopropylalkohol bei der Elektrolyse verständlich wird, auch wenn der Elektrolyt insgesamt alkalische Reaktion aufweist, weil an der Anode stets freie Buttersäure vorhanden ist.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, September 1930.

Lebenslauf.

Ich, Adolf Bürgin, wurde am 7. Juni 1904 in Basel geboren als Sohn des Adolf Bürgin, Schreinermeister, und seiner Gattin, Emma, geb. Rutschmann von Basel. Ich besuchte die hiesige Primarschule, dann das Untere Gymnasium und die Obere Realschule. Im Herbst 1923 erhielt ich das Maturitätszeugnis und immatrikulierte mich an der Universität Basel, um Chemie zu studieren. Ich arbeitete zuerst in der Anstalt für Anorganische Chemie unter Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter, wo ich nebenbei den Posten eines Vorlesungsassistenten versah (S.-S. 1925, W.-S. 1925/26). Nach bestandenem Vorexamen in organischer, analytischer und physikalischer Chemie in Herbst 1926 immatrikulierte ich mich an der Universität Genf. Hier studierte ich im Laboratorium von Herrn Prof. Dr. A. Pictet organische Chemie. Nach meiner Rückkehr bestand ich bei Herrn Prof. Dr. H. Rupe das organische Vorexamen und begann im Februar 1928 in der Anstalt für Anorganische Chemie unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter vorliegende Arbeit, welche im Juli 1930 ihren Abschluss fand. Vom November 1928 war ich zudem als Privatassistent des Vorstehers tätig. Meine Teilexamina in physikalischer Chemie (Juli 1929), in Physik (Dezember 1929) und in Mineralogie (März 1930) bestand ich bei den Herren Professoren Dr. A. L. Bernoulli, Dr. A. Hagenbach und Dr. M. Reinhard.

Im Verlaufe meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

Universität Basel: A. L. Bernoulli, F. Bürki, P. Casparis, H. Emde, H. Erlenmeyer, Fr. Fichter, A. Hagenbach, A. Janner, K. Joël, H. Kreis, K. Nef, M. Reinhard, F. Rintelen, P. Ruggli, H. Rupe, A. Schmid, H. A. Schmid, O. Spiess, H. Veillon, L. Zehnder.

Universität Genf: A. Pictet, G. Bohnenblust.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, allen diesen Herren meinen bleibenden Dank auszusprechen, insbesondere Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter, für seine mannigfachen Ratschläge sowie für sein mir stets erwiesenes Wohlwollen.